

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-257133

(43)Date of publication of application : 21.09.2001

(51)Int.CI. H01G 9/058
C08K 3/04
C08K 7/04
C08K 9/02
C08L 65/00
C08L101/00
H01G 9/00

(21)Application number : 2000-066871

(71)Applicant : SAJI TETSUO
NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 10.03.2000

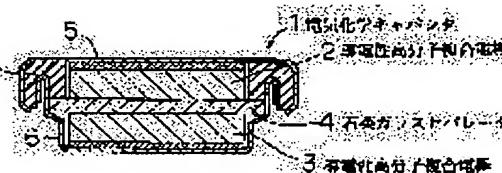
(72)Inventor : SAJI TETSUO
OSAWA YASUHIKO

(54) CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITE ELECTRODE AND ELECTROCHEMICAL CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-output density electrochemical capacitor by a method where, with electrodes having a good responsibility obtained by controlling the structure of conductive polymer electrodes, such the conductive polymer electrodes are utilized for the capacitor.

SOLUTION: An electrochemical capacitor 1 is constituted into a structure that a capacitor film formed by mixing a fine grain-shaped and/or fiber-shaped carbon formed with an ion-dissociative group with conductive macromolecules is formed on a conductive substrate to form the composite film into conductive polymer composite electrodes, and an ion-permeable porous separator 4 is pinched between such the conductive polymer composite electrodes 2 and 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl.⁷H01G 9/058
C08K 3/04
7/04
9/02
C08L 65/00

識別記号

F I
C08K 3/04
7/04
9/02
C08L 65/00
101/00

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-66871(P 2000-66871)

(22)出願日

平成12年3月10日(2000.3.10)

(71)出願人 593175925

佐治 哲夫

東京都大田区北千束1-36-5 R B 32

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 佐治 哲夫

東京都大田区北千束1-36-5 R B 32

(72)発明者 大澤 康彦

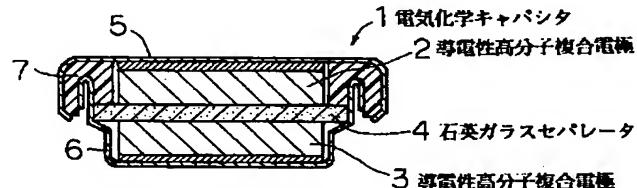
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内F ターム(参考) 4J002 CE001 DA016 FA046 FB076
GQ02

(54)【発明の名称】導電性高分子複合電極および電気化学キャパシタ

(57)【要約】

【課題】 導電性高分子電極の構造を制御することにより応答性のよい電極を得ると共に、このような導電性高分子電極を利用することにより、出力密度の大きな電気化学キャパシタを提供する。

【解決手段】 導電性基板上に、イオン解離性基を形成させた微粒子状および/または繊維状カーボンと導電性高分子との複合膜を形成して導電性高分子複合電極とし、このような導電性高分子複合電極2、3の間にイオン透過性多孔質セパレータ4を挟んで電気化学キャパシタ1とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性基板上に、イオン解離性基を形成させた微粒子状および／または繊維状カーボンと、導電性高分子を備えていることを特徴とする導電性高分子複合電極。

【請求項2】前記カーボンのイオン解離性基がスルホン酸基あるいはその塩であることを特徴とする請求項1記載の導電性高分子複合電極。

【請求項3】前記カーボンが酸化還元され得る界面活性剤で分散させた溶液から界面活性剤の酸化あるいは還元で導電性基板上に析出させてあり、該導電性基板上に導電性高分子が電解重合法で形成させてあることを特徴とする請求項1または請求項2記載の導電性高分子複合電極。

【請求項4】薄膜状をなす2枚の電極をイオン透過性多孔質セパレータを挟んで対向させた電気化学キャパシタにおいて、少なくとも一方の電極が請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の導電性高分子複合電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学的に高速で充放電を行なう電気化学キャパシタに応用することができる導電性高分子複合電極と、このような導電性高分子複合電極を用いた電気化学キャパシタに関するものである。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】固体と液体とが接触する界面では、一般に極めて短い距離を隔てて正、負の電荷が対向して配列し、電気二重層が形成される。この電気二重層に直流電圧を印加すると、その電圧に応じて電荷が蓄積され、結果として電気エネルギーが蓄積される。このような電気二重層の静電容量を利用した電気二重層キャパシタが知られている（例えば、電気化学及び工業物理化学 第59巻、p. 607, 1991 参照）。

【0003】この電気二重層キャパシタは、活性炭の大表面積を利用して、容量の小さな電池のようなエネルギーデバイスとして、ICのメモリーバックアップ用を始めとして、種々の家電製品に使われ始めている。また、最近ではさらに容量の大きなキャパシタが開発され、低成本で高出力が得られるパワーキャパシタとしてハイブリッド型の電気自動車（HEV）への応用が進められている。

【0004】ハイブリッド型電気自動車への応用を考えると、パワーキャパシタといえども単位重量当たり、あるいは単位体積当たりの容量をもう少し増加させることができ望まれる。そのために、活性炭の代わりに酸化ルテニウムなどを用い、高速の酸化還元反応で充放電を行う酸化還元キャパシタの開発が進められている（例えば、EI

electrochemical capacitors, F.M.Delnick et al. Editors, Electrochemical Society PV96-25. P.208, The electrochemical Society Proceedings series, Pennington, NJ (1997). 参照）。しかし、ルテニウムなどのような稀少で高価な金属を用いるのは、コスト的にも資源的にも問題があり、できれば低成本で成形加工性に優れる導電性高分子を酸化還元キャパシタの電極材料として利用したい。

【0005】ところが、従来の方法で作製した導電性高分子電極は、酸化還元キャパシタの電極とするには出力が高くないという問題があり、導電性高分子を酸化還元キャパシタの電極材料として使用するための課題となっていた。なお、これは導電性高分子が電池用の電極への応用を主眼として開発してきたという経緯があり、いかにしてエネルギー密度の大きい電池を作製するかに重点がおかれ、酸化還元キャパシタの電極への応用のための高出力化には、従来さほど関心が払われていなかつたことにも原因があると思われる。

【0006】

【0006】20 【発明の目的】本発明は、従来の導電性高分子電極における上記課題に着目してなされたものであって、導電性高分子電極の構造を制御して応答性のよい電極を構成し、もって出力密度の大きな電気化学キャパシタを提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係わる導電性高分子複合電極は、導電性基板上に、イオン解離性基を形成させた微粒子状および／または繊維状カーボンと、導電性高分子を備えている構成としたことを特徴としており、請求項2に係わる導電性高分子複合電極においては、前記カーボンのイオン解離性基がスルホン酸基あるいはその塩である構成とし、請求項3に係わる導電性高分子複合電極においては、前記カーボンが酸化還元され得る界面活性剤で分散させた溶液から界面活性剤の酸化あるいは還元で導電性基板上に析出させてあり、該導電性基板上に導電性高分子が電解重合法で形成させてある構成としたことを特徴としており、導電性高分子複合電極におけるこのような構成を前述した従来の課題を解決するための手段としている。

【0008】40 本発明の請求項4に係わる電気化学キャパシタは、薄膜状をなす2枚の電極をイオン透過性多孔質セパレータを挟んで対向させた電気化学キャパシタにおいて、少なくとも一方の電極が請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の導電性高分子複合電極である構成としており、電気化学キャパシタにおけるこのような構成を前述した従来の課題を解決するための手段としたことを特徴としている。

【0009】

【発明の実施の形態】応答性のよい電極を構成するための理論は、まだ十分に確立されているとは言えないが、

電気化学的知見に基づいて考察すると、電極厚さを薄くするなどの形状的因子の制御のほかに、(1)電極活性質の電荷移動過程を速くし、(2)電極内での電子伝導性を向上し、(3)電極内でのイオン伝導性を向上することが効果的と考えられる。

【0010】導電性高分子は、酸化還元状態により電気伝導性が大きく変化するので、電気伝導性が低い酸化状態においても酸化還元反応が高速で進行するためには、導電助材としてのカーボンブラックとの複合化が有効と考えられる。

【0011】本発明に係わる導電性高分子複合電極は、イオン解離性の官能基が微粒子表面に結合しているカーボンブラックと種々の導電性高分子との複合化薄膜を例えばステンレススチール箔などの導電性基板上に形成させたものであって、これによって電極内での電子伝導性とイオン伝導性が同時に向上することになる。このとき使用できるカーボンとしては、表面領域にイオン解離性基を設けられるものなら必ずしも微粒子状(平均粒径1μm以下)のカーボンである必要はなく、原理的には繊維状のカーボンを使用することもできる。

【0012】図1は、本発明に係わる導電性高分子複合電極の原理、作用を概念的に示す模式図であって、電子は微粒子状カーボンCp、あるいは繊維状カーボンCfからなるカーボン骨格上を移動して、電子の通り道Peが形成され、周りのイオン性領域にイオンの通り道Piが形成されてイオンが移動することになる。カーボンCp、Cfの周りにイオン性領域をつくることで電極内での電解液のしみこみも生じやすくなり、膜がリジッドで電解液がしみこみにくい電極においても、このようなカーボンとの複合化によって膜内での電子伝導性の向上のみならず、イオン伝導性も向上するものと考えられる。

【0013】このカーボン上のイオン解離性基としては、請求項2に記載しているように、スルホン酸基が好ましいが、とくにこれに限定される訳ではなく、例えば、カルボキシル基、イオン解離性のイミド基、イオン解離性のメサイド基、などを用いることができる。また、使用する導電性高分子の種類によっては、カーボンに結合するイオンをアンモニウムイオンのような陽イオンとしてもよい。

【0014】また、導電性高分子としては、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、およびこれらの誘導体を始めとして、種々のものを使用することができる。

【0015】本発明に係わる導電性高分子複合電極は、請求項3に記載しているように、イオン解離性基を形成させたカーボンを界面活性剤で分散させた溶液から、界面活性剤を酸化あるいは還元することによって、まず集電体としての導電性基板の表面に析出させて薄膜を形成し、この上に導電性高分子を電解重合析出させることができる。そのとき、導電性高分子については、溶液から

製膜することも原理的には可能であるが、製造工程上電解重合法で製膜することがとくに好ましい。

【0016】なお、カーボン薄膜の析出形成には、佐治らが最近開発したアソベンゼン修飾界面活性剤(AZPEG)を用いるミセル無電解法[T. Saji, K. Ebata, K. Sugawara, L. Liu and K. Kabayashi J. Am. Chem. Soc., 116(1994) 6053]を用いることができる。

【0017】

【発明の効果】本発明の請求項1に係わる導電性高分子

10 複合電極は、導電性基板上に、イオン解離性基を形成させた微粒子状または繊維状カーボン、あるいは微粒子状および繊維状カーボンと、導電性高分子を備えたものであるから、電極内における電子伝導性とイオン伝導性を同時に向上させることができ、応答速度の速い電極を構成することができるという極めて優れた効果をもたらすものである。

【0018】また、本発明の請求項2に係わる導電性高分子複合電極においては、前記カーボンに形成させたイオン解離性基がスルホン酸あるいはスルホン酸塩である

20 から、イオン伝導性をより確実に向上させることができ、応答速度の速い電極とすることができる、請求項3に係わる導電性高分子複合電極においては、イオン解離性基を備えたカーボンを、酸化還元され得る界面活性剤で分散させた溶液から、界面活性剤の酸化あるいは還元によって、当該カーボンが導電性基板の表面に析出させてあり、該基板上にさらに導電性高分子が電解重合法により形成させたものであるから、当該複合電極を極めて合理的な工程で製造することができる。

【0019】さらに、本発明の請求項4に係わる電気化

30 学キャパシタは、イオン透過性多孔質セパレータを挟んで対向する電気化学キャパシタの電極の少なくとも一方に、請求項1ないし請求項3のいずれかに係わる複合電極を適用したものであるから、出力密度の高い電気化学キャパシタを構成することができるという極めて優れた効果がもたらされる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて、さらに具体的に説明する。

【0021】発明例

40 電解重合性の導電性高分子としてポリピロールを選択すると共に、平均粒径1μm以下の微粒子状をなし、表面にスルホン酸基を有するカーボンブラック(以下、スルホン化カーボンブラックと称する)を選んで、スルホン化カーボンブラック/ポリピロール複合膜電極を作成した。なお、スルホン化カーボンブラックは、カーボンブラックを濃硫酸などによりスルホン化することによって得られる。

【0022】まず、前記ミセル無電解法により、集電体として導電性基板であるステンレススチール箔上に、スルホン化カーボンブラックの薄膜を形成した、すなわ

ち、0.1MのHCl、2mMのアゾベンゼン修飾界面活性剤(AZPEG)を含む水溶液に前記スルホン化カーボンブラックを1リットル当たり5g添加し、超音波処理(トミー精工製超音波粉碎器:UR-200P使用)を2回に分けて、合計30分行い、スルホン化カーボンブラックを溶液内に分散させた。そして、この分散液中に、アルミニウム板と接触させたステンレススチール箔を浸漬して5分間静置したのち、分散液から取り出し、空气中で乾燥した。得られたスルホン化カーボンブラックの膜が均一に形成されていることが目視によって確認された。

【0023】次に、このようにして得られたスルホン化カーボンブラック膜電極上にピロールを電解重合した。ピロールの電解重合は水溶液中で行い、電解液の支持塩には0.5MのLiClO₄を用い、ピロール濃度を0.5Mとした。参照電極には、飽和カロメル電極(SCE)を用い、対極としてはカーボン電極を用いた。サイクリックボルタメトリーを行い、ピロールの電解酸化挙動を調べ、参照電極SCEに対して1.0Vの電位で定電位電解重合を行った。電解重合電気量は、電流の積算による電気量を制御した。ステンレススチール箔基板電極での電解重合電気量は、1cm²当たり2C(クロン)であった。

【0024】このように、先に得られたスルホン化カーボンブラック薄膜電極を用いて、電解重合した試料には、金属的な光沢が認められ、明らかにスルホン化カーボンブラックのみからなる膜ではなく、以下のサイクリックボルタモグラムの結果によっても支持されるようにポリピロールとの複合膜となっていることが確認された。

【0025】図2は、このようにして得られたスルホン化カーボンブラックとポリピロールのSEM(走査型電子顕微鏡)写真であって、ポリピロールがスルホン化カーボンブラック層の上に析出していたり、膜が多孔質状となっていたりすることなく、ポリピロールとスルホン化カーボンブラックとが均一に分布していることが判る。

【0026】比較例

スルホン化カーボンブラック膜を形成することなく、上記発明例と全く同様の条件のもとに、ステンレススチール箔上にポリピロールのみの膜を形成した。

【0027】評価試験1(サイクリックボルタメトリー)

ステンレススチール箔上にスルホン化カーボンブラック/ポリピロール複合薄膜を備えた発明例電極の非水電解液中の反応性を調べ、上記比較例によって得られたステンレススチール箔上にポリピロールのみを備えた比較例電極の場合と比較した。非水電解液として、1.0MのLiBF₄のPC+DMC(1:1体積比)を用い、測定には、リチウム金属に対して2.884Vの電位を

示す仮の参照電極(プロピレンカーボネート中のAg/AgCl)を用いた。これら発明例および比較例電極によるサイクリックボルタモグラムを図3に示す。

【0028】図3から判るように、スルホン化カーボンブラック/ポリピロール複合薄膜を備えた発明例の場合には、応答性が非常によく、0.3V/sというかなり速い掃引速度でもよく追随しているのが判る。

【0029】これに対し、ポリピロール膜のみを備えた比較例の場合には、酸化還元反応はするものの、スルホン化カーボンブラック/ポリピロール複合薄膜を備えた上記発明例の場合に比較して、電極反応がかなり遅いことが確認された。

【0030】評価試験2(電気化学キャパシタ)

上記発明例において得られた、片面にスルホン化カーボンブラック/ポリピロール複合薄膜を備えたステンレススチール箔から、直径15mmの円板を2枚切り取り、1.0M LiBF₄のPC+DMC(1:1体積比)に1日浸漬した。そして、これらの電極を正負両極に用いて、図4に示すようなコインタイプの電気化学キャパシタを構成し、充放電特性を評価した。

【0031】その結果を図5(a)に示す。なお、図5(a)は、電流値を0.25mAとし、キャパシタの電圧範囲を0Vから1.2Vの範囲で定電流充放電を行ったときの電圧変化を示すものである。また、図4において、キャパシタ1は、上記2枚の電極2、3と、これらの間に介在する石英ガラスセパレータ4と、これらを収納する金属缶5、6と、これら金属缶5、6の間に挟んだポリプロピレン製のガスケット7から構成される。

【0032】一方、上記比較例において得られた、ポリピロール膜のみを備えたステンレススチール箔から、同様に直径15mmの円板を2枚切り取り、これらの電極を正負両極に用いて、同様のコインタイプの電気化学キャパシタを構成し、当該キャパシタの充放電特性を同様に評価した。この結果を図5(b)に示す。

【0033】図5(a)および図5(b)から明らかなように、スルホン化カーボンブラック/ポリピロール複合薄膜を備えた本発明電極を用いたキャパシタにおいては、ポリピロールのみの膜を備えた比較例電極を用いたキャパシタに較べて、約6倍の時間充電および放電を行うことができる事が確認された。どちらの電極も同程度のピロール電解重合時間をかけて作製しているので、スルホン化カーボンブラック/ポリピロール複合膜を備えた本発明電極の応答性が非常に優れていることを示している。また、この複合膜からなる電極を備えたキャパシタは、充放電電流値を大きくしても充放電できる電気量があまり変わらないことからも応答性のよさが判る。

【0034】以上のように、スルホン化カーボンブラックとポリピロールの複合膜を備えた本発明に係わる導電性高分子複合電極は、ポリピロール膜のみを備えた比較例電極に較べ、応答性が格段に改善されていると共に、

スルホン化カーボンブラックとポリピロールの複合膜電極を用いて構成した本発明に係わる電気化学キャパシタは、ポリピロール薄膜のみの電極を備えた比較例キャパシタに対して、応答性が飛躍的に増大していることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係わる導電性高分子複合電極における電子およびイオンの通り道を模式的に示す説明図である。

【図2】 本発明の実施例で合成したスルホン化カーボンブラックとポリピロールの複合膜のSEM像を示す図である。

【図3】 本発明に係わる導電性高分子複合電極と比較

例電極のサイクリックボルタモグラムである。

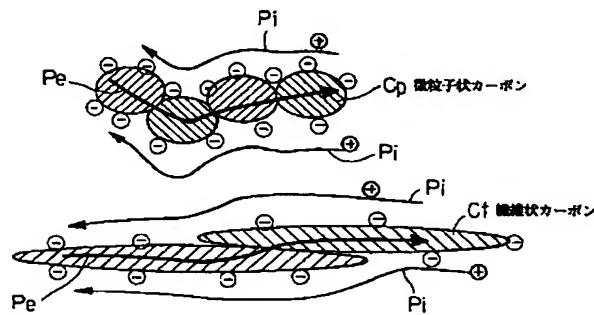
【図4】 コインタイプの電気化学キャパシタの構造を示す断面図である。

【図5】 (a) および (b) は本発明に係わる電気化学キャパシタと比較例に係わる電気化学キャパシタの充放電曲線をそれぞれ示すグラフである。

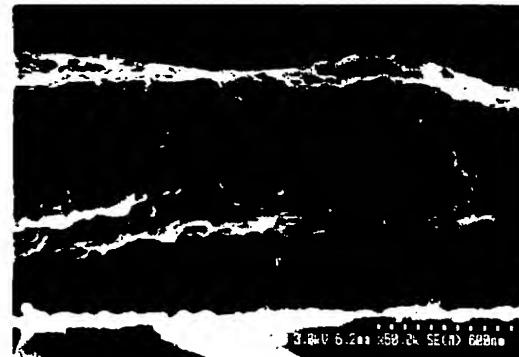
【符号の説明】

1 電気化学キャパシタ
2, 3 電極 (導電性高分子複合電極)
4 石英ガラスセパレータ (イオン透過性多孔質セパレータ)
Cp 微粒子状カーボン
Cf 繊維状カーボン

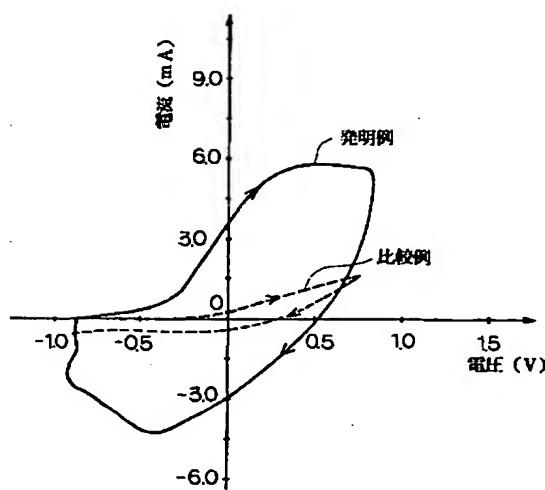
【図1】



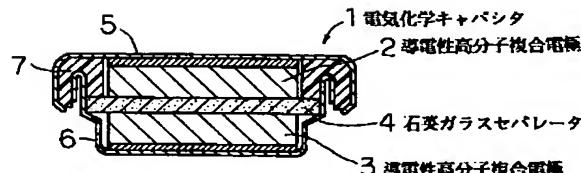
【図2】



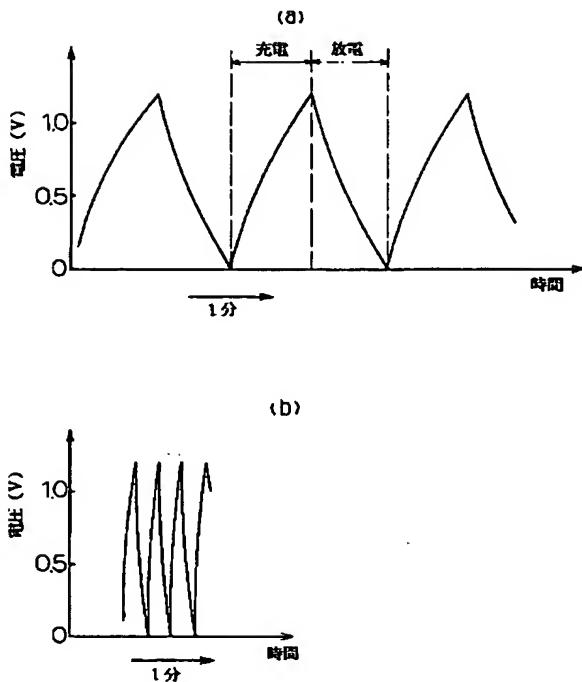
【図3】



【図4】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷
C 08 L 101/00
H 01 G 9/00

識別記号

F I
H 01 G 9/00

テマコード(参考)

301A